

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/104085 A1

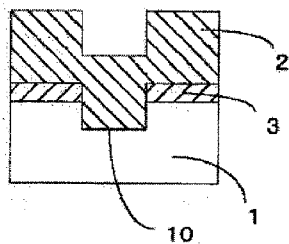
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
B24B 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053919
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 9 日(09.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-061917 2009 年 3 月 13 日(13.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 勝 (SUZUKI, Masaru) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中沢 伯人(NAKAZAWA, Norihito) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 竹宮 聡(TAKEMIYA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 金 喜則(KON, Yoshinori) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 浩一(OKADA, Kouichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

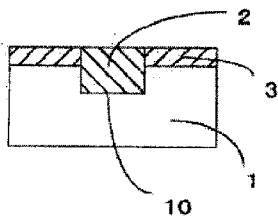
(54) Title: SEMICONDUCTOR POLISHING AGENT, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 半導体用研磨剤、その製造方法及び研磨方法

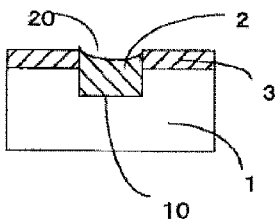
[図1]



(a)



(b)



(c)

(57) Abstract: Provided is a semiconductor polishing agent that simultaneously has dispersion stability, excellent polishing properties, and excellent polishing planarization properties. The semiconductor polishing agent contains cerium oxide abrasive grains, water, and a polysaccharide, and further contains one or more selected from the group consisting of water-soluble organic polymers and anionic surfactants.

(57) 要約: 分散安定性、優れた研磨特性及び優れた研磨の平坦化特性を同時に備える半導体用研磨剤の提供。酸化セリウム砥粒と水と多糖類とを含み、更に水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる 1 種以上を含む半導体用研磨剤。



(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.);
〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地
S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：半導体用研磨剤、その製造方法及び研磨方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス製造工程における化学的機械的研磨用の半導体用研磨剤及び研磨方法に関し、特に、シャロートレンチ分離や層間絶縁膜の平坦化に適した酸化セリウムを含む半導体用研磨剤、その製造方法及び研磨方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスの高集積化・高機能化の要請から、素子の高密度化のための微細加工技術の開発が進められている。特に、化学的機械的研磨法（Chemical Mechanical Polishing：以下CMPという）による平坦化技術の重要性が高まっている。例えば、半導体デバイスの微細化や配線の多層化が進むにつれ、製造工程における各層での表面の凹凸（段差）が大きくなりやすい。この段差がフォトリソグラフィの焦点深度を越え、十分な解像度が得られなくなるという問題を防ぐために、多層配線形成工程での層間絶縁膜や埋め込み配線の平坦化技術が重要である。

[0003] また、従来の半導体デバイスでは、トランジスタなどの素子間を電氣的に分離するために、LOCOS（Local Oxidation of Silicon）法というシリコン基板の選択的熱酸化法が用いられてきたが、熱酸化で形成される分離領域が体積膨張のため表面に凸凹を発生させる問題があった。また、横方向へ酸化が進行して素子領域に食い込む問題もあり、微細化の障害となっていた。そのため、近年ではシャロートレンチによる素子分離法（Shallow Trench Isolation：以下STIという）が導入されている。これは、素子領域を電氣的に絶縁するために、シリコン基板にトレンチ溝を設け、トレンチ溝内にシリコン酸化膜などの絶縁膜を埋め込むものである。

[0004] 図1を用いてSTI工程について説明する。図1（a）は、素子領域をシ

リコン窒化膜 3 等でマスクして、シリコン基板 1 にトレンチ溝 10 を形成した後、トレンチ溝 10 を埋め込むようにシリコン酸化膜 2 などの絶縁膜を堆積した状態である。この状態において、CMP によって、凸部であるシリコン窒化膜 3 上の余分なシリコン酸化膜 2 を研磨除去し、凹部であるトレンチ溝 10 内の絶縁膜を残すことにより、トレンチ内に絶縁膜を埋め込んだ素子分離構造が得られる。CMP の際、シリコン酸化膜の研磨速度とシリコン窒化膜の研磨速度に選択比を持たせ、図 1 (b) のようにシリコン窒化膜 3 が露出した時点で研磨が終了するように、シリコン窒化膜 3 をストッパーとして使用することが一般的である。この研磨速度に選択比を持たせるのが、CMP 用の研磨剤に大きな効果であり、通常の研磨剤では実現しえない効果である。

[0005] ここで、研磨が過剰であると、図 1 (c) に示すようにトレンチ溝部 10 に埋め込まれたシリコン酸化膜が研磨されて窪み、ディッシングと呼ばれる窪み 20 のような構造的欠陥が発生し、平坦化が不十分になったり、電気的な性能が劣化する場合がある。ディッシングの程度はトレンチ溝の幅に依存し、特に幅の広いトレンチ溝ではディッシングが大きくなる傾向がある。

[0006] 従来より、CMP に用いられる研磨砥粒としてはシリカ砥粒が一般的であったが、シリコン酸化膜の研磨速度とシリコン窒化膜の研磨速度の選択比が小さいため、STI 工程においてはこれらに対する研磨選択性に優れた酸化セリウム砥粒が用いられるようになってきている。

[0007] 特許文献 1 には、酸化セリウム砥粒と、添加剤としてカルボキシル基又はカルボキシル基の塩からなる親水基を含む有機化合物を含む研磨剤により、凹部に対し凸部を優先的に研磨し平坦化する技術が開示されている。ここでいう添加剤はディッシングのトレンチ溝幅依存性を改善するものであり、広いトレンチ溝でもディッシングを低減するためには、上述の添加剤濃度が高い必要がある。しかし添加剤濃度を高めると、酸化セリウム砥粒の凝集を促進するため、砥粒の沈殿が起こり研磨剤の分散安定性が低下する。また、砥粒の凝集が起こるとスクラッチが増加し、デバイスが不良になるという問題

もある。

[0008] 例えば、日本特許第3278532号では、純水に砥粒として研磨液全質量の1%の酸化セリウムと、添加剤として6.0%のポリカルボン酸アンモニウム塩を含む研磨液の実施例が開示されている。しかし添加剤が高濃度であるため砥粒の凝集が著しく、研磨液を静置した場合、酸化セリウム砥粒は数分以内に完全に沈降する。CMPの研磨工程では、研磨を行わない待機時間があるため、研磨剤が常に攪拌や流動されていない部分で砥粒の沈降が発生し、配管部品の閉塞の原因になることがある。

[0009] これを防ぐため、研磨パッド直前の配管内や研磨パッド上で研磨剤に添加剤を混合する方法もあるが、混合が不十分となったり濃度が不均一になりやすく、研磨特性が不安定になりやすい。また、パッド上に砥粒が凝集、付着しやすくなるため、スクラッチが増加するという問題もあった。

[0010] また、酸化セリウム砥粒は、従来のシリカ砥粒に比べ研磨特性は優れるものの、比重が大きいため沈降しやすい。さらに研磨特性の改善のため添加剤を過剰に添加すると凝集が促進され、凝集沈降が著しいという問題がある。

[0011] 特許文献2には、シャロートレンチ分離に適用可能な研磨剤として、酸化セリウム粒子、水、陰イオン性界面活性剤を含む研磨剤であって、そのpH及び粘度(mPa・s)を、それぞれpHをx、粘度をyとする(x, y)座標で表すと、A点(5.5, 0.9)、B点(5.5, 3.0)、C点(10.0, 3.0)、D点(9.0, 0.9)の4点で囲まれた領域範囲内にある研磨剤が好ましいものとして開示されている。そして、グローバルな平坦化を実現するためには、パターン凹部の研磨速度が凸部の研磨速度に比べて十分小さい研磨特性が得られる範囲に界面活性剤の添加量及びpHを調整する必要があり、研磨剤の粘度は、1.0~2.5mPa・sが好ましいと記載されている。

[0012] また、界面活性剤の添加量とともに粘度が増加するので、粘度を1.0~1.4mPa・sの範囲内にしてパターン依存性の少ない平坦化特性を実現するためには、界面活性剤を添加した後の研磨剤のpHは5.5~9が好ま

しく、このpH範囲ではシリコン酸化膜の研磨速度とシリコン窒化膜の研磨速度の選択比を大きくできると記載されている。また、砥粒に対しあらかじめ微量の分散剤を添加することを例示している。

[0013] しかし、この公開公報の実施例に基づいて研磨剤を作製すると、砥粒を分散させた液に界面活性剤を添加することにより、平均粒径が砥粒分散液の平均粒径の2～3倍に凝集する。そのため、研磨剤中の砥粒の分散性が悪く、数分以内に砥粒が沈降し、使用が困難であり、研磨速度も不十分であった。また、界面活性剤の濃度が高い場合はディッシングのバラツキが小さく平坦化特性に優れているが、界面活性剤の濃度が低めの実施例に基づく研磨剤では、ディッシングのバラツキが大きく平坦化特性がよくなかった。

[0014] さらに、界面活性剤の濃度が高くなると、スクラッチ数が急激に増加する。これは、界面活性剤の濃度が高いと酸化セリウム砥粒の凝集、沈降が促進され、研磨パッド上に蓄積されるためと考えられる。すなわち、研磨砥粒中にスクラッチの原因となる粗大粒子が僅かでも存在すると、砥粒が凝集することにより研磨パッド上に蓄積し、スクラッチの増加の原因となっていると考えられる。また、凝集により巨大化した研磨砥粒凝集体そのものもスクラッチの原因になる場合もあると考えられる。

[0015] このように、従来技術においては、研磨剤の分散安定性及び優れたスクラッチ特性と、優れた研磨の平坦化特性との両方を備える研磨剤は得られておらず、十分な特性の半導体デバイスを得ることが難しかった。また、研磨剤用の添加剤としてプルランは知られている（例えば、特許文献3参照）。ただし、特許文献3は、バリア層用の研磨剤であって、本願のような酸化ケイ素用ではない。研磨する対象物が異なれば、その解決すべき課題や効果などが異なるはずである。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特許第3278532号公報（米国特許第6224464号明細書）

特許文献2：特開2000-160137公報

特許文献3：特開2005-294798公報（米国特許公開公報2007/0004210号）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0017] そこで本発明は、上述の課題を解決し、分散安定性、優れた研磨特性及び優れた研磨の平坦化特性を同時に備える半導体用研磨剤を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0018] すなわち、本発明は以下の特徴を要旨するものである。すなわち、酸化セリウム砥粒と水と多糖類とを含み、更に水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上を含む半導体用研磨剤である。

発明の効果

- [0019] 本発明の研磨剤は、特有な添加物を用いることにより、優れた研磨特性及び優れた研磨の平坦化特性を実現できる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1] S T I 工程において半導体研磨剤により半導体デバイス基板を研磨する際の模式的な断面図。
[図2] 本発明の研磨方法に適用可能な研磨装置の一例を示す図。

発明を実施するための最良の形態

- [0021] 以下、本発明について詳細に説明する。
- [0022] 本発明では、研磨砥粒として酸化セリウムを用いるが、シリコン酸化膜を初めとするガラス系の材料の研磨において、酸化セリウム砥粒が特異的に速い研磨速度を示す。これは、酸化セリウムと被研磨材中の酸化ケイ素が接触することにより、両者の間に化学的な結合が生じ、単なる機械的作用以上の研磨力を生ずるためである。したがって、酸化セリウムを用いた研磨においては、砥粒と研磨対象物の接触の制御が重要であり、酸化ケイ素では発生し

なかった課題が発生しうる。

[0023] S T I 工程や層間絶縁膜のCMP工程では、表面に凹凸のあるシリコン酸化膜等の研磨対象物を効率的に平坦化することが求められる。すなわち、凸部を選択的に研磨することが望ましい。これを実現するために、酸化セリウム砥粒の表面に吸着してシリコン酸化膜等の研磨対象物との直接の接触を妨げ、研磨を抑制する添加剤を研磨剤中に含有させることが重要である。このような添加剤を加えることにより、高い圧力が加わると酸化セリウム砥粒の表面に吸着した添加剤が剥れ、研磨対象物との接触が生じ、研磨が進むことになる。

[0024] 研磨対象物を研磨パッド等に押しつけ相対運動させる一般的な研磨方法においては、研磨対象物の表面に加わる圧力は、その表面形状によって局所的に異なる。凸部は凹部に比べ、加わる圧力が高いため、凸部では酸化セリウム砥粒の表面に吸着した添加剤が剥れやすく、研磨対象物との接触が生じて研磨が進みやすくなり、凸部を凹部に対して選択的に研磨することが可能となる。

[0025] 酸化セリウム砥粒は特に限定されないが、例えば特開平 1 1 - 1 2 5 6 1 又は特開 2 0 0 1 - 3 5 8 1 8 に開示される酸化セリウム砥粒が好ましく使用できる。すなわち、硝酸セリウム(IV)アンモニウム水溶液にアルカリを加えて水酸化セリウムゲルを作製し、濾過、洗浄、焼成して得た酸化セリウム粉末が好ましく使用できる。また、高純度の炭酸セリウムを粉砕後焼成し、さらに粉砕、分級して得られる酸化セリウム砥粒も好ましく使用できる。

[0026] 酸化セリウム砥粒の平均粒径は、0. 0 5 ~ 0. 5 μ m、特に0. 0 5 ~ 0. 3 μ m、さらには0. 0 5 ~ 0. 2 μ mが好ましい。平均粒径が大きすぎると、半導体基板表面にスクラッチなどの研磨キズが発生しやすくなるおそれがある。また平均粒径が小さすぎると、研磨速度が低くなるおそれがある。また、単位体積あたりの表面積の割合が大きいため、表面状態の影響を受けやすく、p Hや添加剤濃度等の条件によっては研磨剤が凝集しやすくなる場合がある。

[0027] 平均粒径の測定には、レーザー回折・散乱式、動的光散乱式、光子相関式などの粒度分布計を使用することができる。粒子径がある程度大きく沈降しやすいような場合には、レーザー回折・散乱式の粒度分布計が好ましく、上述の範囲はレーザー回折・散乱式の粒度分布計を用いて測定した場合の好ましい範囲である。

[0028] 酸化セリウム砥粒は、研磨剤の全質量に対し0.1～5.0質量%、特に0.15～0.35質量%の範囲で含まれていることが好ましい。0.1質量%未満では十分な研磨速度が得られない場合があり得る。5.0質量%を超えると研磨剤の粘度が高くなり、取扱いが困難になる場合が多くなる。

[0029] 本発明における研磨剤においては、水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上を含有する。

水溶性有機高分子としては、カルボン酸基又はカルボン酸塩基を有するものが好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等のカルボン酸基を有するモノマーの単独重合体や、当該重合体のカルボン酸基の部分がアンモニウム塩等の塩となっている単独重合体が挙げられる。また、カルボン酸基を有するモノマーと、カルボン酸塩基を有するモノマーや、カルボン酸塩基を有するモノマーとカルボン酸のアルキルエステル等の誘導体との共重合体も好ましい。さらにポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、オレイン酸アンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等の陰イオン性界面活性剤が好適に使用できる。

[0030] 水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤として、特にカルボン酸基又はその塩を有するポリマーが好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、又はポリアクリル酸のカルボン酸基の少なくとも一部がカルボン酸アンモニウム塩基に置換されたポリマー（以下、ポリアクリル酸アンモニウムと称する）等が挙げられる。本発明の研磨剤中に後述する無機酸又は無機酸塩を含有させる場合は、pHを本発明の研磨剤の範囲に調整するためにポリアクリル酸アンモニウムが特に好ましい。ここでポリアクリル酸アンモニウム等の水溶性有機高分子を添加剤として使用する場合は、その分子量は1000～50

000、特に2000～30000が好ましい。ただし、必ずしも水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤が含まれている必要はない。

[0031] 上記水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤の合計含有量は、分散安定性維持の目的のため、0.001～0.5質量%、特に0.001～0.2質量%、さらには0.005～0.1質量%であることが好ましい。

[0032] 一方、被研磨物であるシリコンウェハにおける研磨速度の面内均一性が重要である。STI CMPを例に説明する。STI CMPにおいては、ウェハ面内すべての点において、シリコン窒化膜上のシリコン酸化膜をすべて除去するまで研磨を行うのが通常である。その際、面内均一性が悪いと、研磨速度が高い部分においては先にシリコン窒化膜が露出することとなる一方、研磨速度が遅い部分ではまだシリコン窒化膜が露出しないこととなる。研磨速度が遅い部分において、シリコン窒化膜が露出するまで研磨しつづけると、研磨速度が高い部分においてトレンチ部分の酸化膜の研磨が進行し、凹み量が大きくなる問題がある。

この凹み量の増大により、素子分離機能をもつトレンチ酸化膜厚のバラつきが発生し、デバイス不良を引き起こすため、結果として歩留まりが低下する可能性がある。

[0033] 本発明における研磨剤は多糖類を含む。多糖類とは、単糖分子がグリコシド結合によって多数重合した物質を意味し、具体的にはアミロース、アミロペクチン、グリコーゲン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、マンナン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、プルラン、キチン、アガロース、カラギーナン、ペクチン、ペバリン、キシログルカン、デキストリンなどである。上記多糖類は、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒアルロン酸、コンドロイチンやプルランであることが好ましく、特にプルランであることが好ましい。プルランとは、グルコース3分子が $\alpha-1, 4$ 結合したマルトトリオースが、さらに $\alpha-1, 6$ 結合した多糖類である。

このような多糖類であるプルランは研磨速度の面内均一性を改善するため

好ましい。プルランを添加すると研磨速度の面内均一性は向上する。その理由は定かではないが、砥粒表面の水酸基とプルランの水酸基および被研磨物であるシリコン酸化膜の水酸基さらには研磨パッドの末端基の相互作用により、砥粒、シリコン酸化膜、研磨パッドの親和性が向上し、研磨の際の潤滑性が改善することで面内均一性が向上することが考えられる。

プルランは、重量平均分子量が1万～100万の範囲にある場合にその効果が高い。水酸基の存在が重要な因子になっているものと考えられる。重量平均分子量が1万未満では、研磨速度向上効果が小さく、100万を超えても格段の効果増大は望めない。特に、5万～30万、特に5～20万、さらには10万～20万の範囲が好ましい。なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定することができる。また、多糖類は、1種のみならず複数種類含有していてもよい。

[0034] プルランの研磨剤中における濃度は、研磨促進の十分な効果を得る点から、0.005～20質量%、特に0.005～5質量%、さらには0.005～1質量%、0.005～5質量%、0.005～0.2質量%である。プルランの研磨剤中における濃度は研磨速度、研磨剤スラリーの均一性等を考慮して上記範囲内において適宜設定することが好ましい。

[0035] 水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤としてポリアクリル酸アンモニウムを用いる場合、プルランとポリアクリル酸アンモニウムとの割合量は、質量%で、1：0.0005～1：100、特に1：0.001～1：40であることが好ましい。プルランとポリアクリル酸アンモニウムを共存させることで、さらに面内均一性を向上させることができる。

[0036] 研磨剤における別の添加剤として、硝酸アンモニウムを含んでいてもよい。硝酸アンモニウムを含むことで研磨速度を上昇させる効果があると推測される。硝酸アンモニウムの研磨剤中における濃度は、研磨促進の十分な効果を得る点から、0.01～0.5質量%、特に0.01～0.2質量%である。プルランに更に硝酸アンモニウムを含む場合には、プルランの研磨剤中における濃度は研磨速度、研磨剤スラリーの均一性等を考慮して適宜設定す

ることが好ましい。プルランと硝酸アンモニウムとの割合は、質量%で、 $1 : 0.0005 \sim 1 : 100$ 、特に $1 : 0.02 \sim 1 : 40$ であることが好ましい。プルランと硝酸アンモニウムを上記範囲内において共存させることにより、面内均一性を良好に維持したまま研磨速度を向上させることができる。

[0037] また、研磨剤における別の添加剤として、微生物および菌の発生、増加を抑制する目的で抗菌剤、殺菌剤を含んでいてもよい。

[0038] 本研磨剤のpHは、十分な研磨速度を得るおよび分散安定性を維持するという理由で、 $4 \sim 10$ 、特に $5 \sim 9$ であることが好ましい。

[0039] 本発明の研磨剤には無機酸又は無機酸塩を含有してもよい。前記無機酸又は無機酸塩としては、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、炭酸及びそれらのアンモニウム塩又はカリウム塩等を例示できる。無機酸又は無機酸塩により、研磨剤のpHを調整することができる。

[0040] 本研磨剤を所定のpHに調整するために、酸とは別に、本研磨剤中に塩基性の化合物を添加してもよい。塩基性の化合物としては、アンモニア、水酸化カリウム、またはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドやテトラエチルアンモニウムヒドロキシド（以下、TEAHという。）のような4級アンモニウムヒドロキシド等が使用できる。アルカリ金属を含まない方が望ましい場合には、アンモニアが好適である。

[0041] 酸化セリウム砥粒の等電点やゲル化領域を考慮して、上記した範囲内において本研磨剤の最適pH値に調整することが好ましい。そのためにpH緩衝剤を使用してもよい。pH緩衝剤としては一般のpH緩衝能がある物質ならばどのようなものでも使用できるが、多価カルボン酸であるコハク酸、クエン酸、シュウ酸、フタル酸、酒石酸およびアジピン酸から選ばれた1種以上が好ましい。

また、グリシルグリシンや炭酸アルカリも使用できる。なお、本研磨剤中のpH緩衝剤の濃度は、研磨剤全質量の $0.01 \sim 10$ 質量%が好ましい。硝酸アンモニウムはpHの調整剤としての機能だけでなく、他の添加剤濃度

によっては研磨速度の上昇に寄与することもある。

[0042] 本研磨剤は研磨剤としての効果を奏するために溶媒として水を使うことが好ましい。水の含有量は、50～99.9質量%、特に80～99.9質量%、さらには90～99質量%であることが好ましい。本発明の研磨剤において用いられる水については、特に制限はないが、他の成分、添加剤に対する影響、不純物の混入、pH等への影響から、純水、超純水、イオン交換水等を好ましく使用することができる。

[0043] なお、半導体向けの研磨剤においてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの金属不純物を含まないことが好ましい。金属不純物の含有濃度としては100質量ppm未満が好ましい。より好ましくは10質量ppm未満、更に好ましくは1質量ppm未満であることが好ましい。

[0044] 本発明の研磨剤の製造方法は、研磨剤の長期保存安定性や研磨諸特性の安定性の点に鑑み、酸化セリウム砥粒と水を含むA液と、添加剤と水を含むB液とを作製し、研磨の前にA液とB液を混合して半導体用研磨剤を得る方法を採用している。A液とB液の混合方法としては、研磨パッド直前の配管内や研磨パッド上で混合する方法もあるが、本発明の半導体用研磨剤は混合後もほとんど凝集が進まず、実用的に十分な期間安定であるため、あらかじめ混合しておいてもよい。すなわち、A液とB液を半導体研磨剤保管タンクに入れ、プロペラ攪拌機などで攪拌混合したり、循環ラインにより研磨剤を絶えず流動させたりする、一般に用いられる半導体研磨剤供給装置を利用できる。

[0045] 本発明においては、酸化セリウム砥粒と添加剤とが十分混合し、砥粒表面への添加剤の吸着状態を安定化させるために、酸化セリウム砥粒と水を含むA液と、添加剤と水とを含むB液とをあらかじめ混合、攪拌した後に研磨液を使用することが好ましい。研磨液はA液とB液の混合直後でも使用可能であるが、数分間以上の混合後に使用することが好ましい。特に混合後15分以上経過してから研磨剤を使用することが好ましい。混合されてできた半導体研磨剤をポンプを介して研磨装置に供給することにより安定的にCMP研

磨が可能である。供給ラインには、半導体研磨剤の均一化のため循環ラインを設けてもよい。

[0046] A液の作製では、純水や脱イオン水に酸化セリウム砥粒を分散させる方法が好ましく、分散の際には超音波のエネルギーにより凝集体をほぐして砥粒を水中に分散させる超音波分散機や、ホモジナイザーや、砥粒同士を衝突させ衝突の運動エネルギーにより凝集体をほぐして砥粒を水中に分散させるホモジナイザー（商品名、スギノマシン社製）、ナノマイザー（商品名、吉田機械興業社製）等を用いることが好ましい。また、その際に分散剤を同時に添加することが好ましい。ここで分散剤とは、研磨砥粒を純水等の分散媒中に安定的に分散させるために添加するものであるが、分散剤には上述の添加剤と同様のものが使用できる。すなわち、本発明における添加剤は、B液だけでなくA液にも分散剤の機能を有するものとして添加できる。

[0047] たとえば、ポリアクリル酸アンモニウムのような水溶性有機高分子を分散剤として添加する場合、その濃度としては、酸化セリウム砥粒の質量に対して質量比で0.1～1.0%、さらには0.3～0.7%の範囲が好ましい。この濃度範囲より分散剤の濃度が低いと砥粒の分散性が不十分となりやすく、この範囲より分散剤の濃度が高いと砥粒の凝集が徐々に進む傾向が見られる。

[0048] B液の作製では、純水や脱イオン水に上述の多糖類、水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤などの添加剤を溶解させる方法を例示できる。また、B液に無機酸又は無機酸塩を含有させ、あらかじめpH調整を行うことにより、A液とB液を混合して作製される半導体用研磨剤のpHを所定の値にすることもできる。また、混合後の半導体用研磨剤のpHを所定の値にする方法としては、上記添加剤のpHを制御する方法も採用できる。例えば、添加剤としてカルボン酸とカルボン酸の塩とからなる共重合体を使用する場合、カルボン酸とカルボン酸の塩との重合比率を制御することによりpH調整する方法も採用できる。

[0049] A液及びB液の濃度は、例えば研磨使用時の濃度の2倍とし、A液とB液

を質量比で 1 : 1 で混合することにより、所定の濃度とすることができる。
また、保管や輸送の利便性のため、例えば A 液及び B 液の濃度は、砥粒や添加剤等の成分の濃度を研磨使用時の濃度の 10 倍程度とし、使用時に 2 倍濃度に希釈し、さらに A 液と B 液を質量比で 1 : 1 に混合することにより、所定の濃度になるようにしてもよい。また、10 倍濃度の A 液、B 液及び脱イオン水を、質量比で 1 : 1 : 8 となるように混合することにより所定の濃度になるようにすることもできるが、濃度調整方法はこれらに限定されない。

[0050] 本発明の半導体研磨剤で研磨する半導体基板としては、前述のシャロートレンチ分離用の STI 基板が好ましい例として挙げられる。上述のとおり、本発明の半導体用研磨剤は、シリコン酸化膜とシリコン窒化膜に対する研磨速度選択性が高く、かつシリコン酸化膜に対して高研磨速度でディッシングの少ない研磨が可能である。したがって、本発明の研磨剤は、シリコン基板 1 上にシリコン酸化膜 2 とシリコン窒化膜 3 が形成された半導体基板を研磨する際に有効である。さらに応用として、多層配線間の層間絶縁膜の平坦化のための研磨にも本発明の研磨剤は有効である。

[0051] シリコン酸化膜 2 としては、テトラエトキシシランを原料にプラズマ CVD 法で成膜したいわゆる PE-TEOS 膜が挙げられる。また、高密度プラズマ CVD 法で成膜されたいわゆる HDP 膜も挙げられる。シリコン窒化膜 3 としては、シラン又はジクロロシランとアンモニアを原料として、低圧 CVD 法やプラズマ CVD 法で成膜したものが例示できる。また、シリコン酸化膜のかわりとして、SiOF 膜、BPSG (Boro-Phospho-Silicate Glass) 膜、PSG (Phospho-Silicate Glass) 膜等も使用できる。また、シリコン窒化膜のかわりとして SiON 膜、SiCN 膜等が使用できる。

[0052] 本発明の半導体用研磨剤を用いて半導体基板を研磨する方法としては、半導体用研磨剤を供給しながら、半導体基板の被研磨面、例えば半導体基板の表面に形成されたシリコン酸化膜と研磨パッドとを接触させ、かつ相対運動させて行う研磨方法が好ましい。研磨装置としては、一般的な研磨装置を使

用できる。例えば図2は、本発明の研磨方法に適用可能な研磨装置の一例を示す図である。研磨剤供給配管35から半導体用研磨剤36を供給しながら、研磨ヘッド32に半導体基板31を保持し、研磨定盤33表面に貼り付けた研磨パッド34に接触させ、かつ研磨ヘッド32と研磨定盤33を回転させ相対運動させる方式であるが、これに限定されない。

[0053] ここで、研磨ヘッド34は回転だけでなく直線運動をしてもよい。研磨定盤33及び研磨パッド34が半導体基板31と同程度又はそれ以下の大きさであってもよい。その場合は研磨ヘッド32と研磨定盤33を相対的に移動させることにより、半導体基板の被研磨面の全面を研磨できるようにすることが好ましい。また研磨定盤33及び研磨パッド34は回転式でなくてもよく、例えばベルト式で一方向に移動するものでもよい。

[0054] 研磨条件は特に制限されないが、研磨ヘッド34に荷重をかけ研磨パッド34に押しつける圧力を変化させることにより研磨速度を向上できる。このときの研磨圧力は、0.5～50kPa程度が好ましく、研磨速度の半導体基板内均一性、平坦性、スクラッチ等の研磨欠陥防止の観点から、3～40kPa程度が特に好ましい。また研磨定盤、研磨ヘッドの回転数は50～500rpm程度が好ましいが、これに限定されない。

[0055] 研磨パッドとしては一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質樹脂、非多孔質樹脂等からなるものが使用できる。また、研磨パッドの表面に、半導体用研磨剤の供給を促進させたり、半導体用研磨剤が一定量溜まるようにするために、格子状、同心円状、らせん状などの溝加工がなされていてもよい。

実施例

[0056] 以下、本発明の実施例を説明する。例1～9及び17～21が実施例、例10～16が比較例である。実施例において「%」は、特に断らない限り質量%を意味する。特性値は下記の方法により評価した。

(pH)

横河電機社製のpH81-11で測定した。

[0057] (研磨特性)

研磨は以下の装置、条件で行った。

研磨機：全自動CMP装置Mirra (Applied Materials社製)。

研磨剤供給速度：200ミリリットル／分。

研磨パッド：2層パッドIC-1400、K-groove。(Rohm & Haas社製)

研磨パッドのコンディショニング：MEC100-PH3.5L。(三菱マテリアル社製)

研磨圧力：14 kPa

研磨定盤の回転数：77 rpm

研磨ヘッドの回転数：73 rpm

[0058] (被研磨物)

8インチシリコンウェハ基板の表面に、原料としてオルトケイ酸エチル (TEOS) を用いたプラズマCVD法 (PE-TEOS) によりシリコン酸化膜 (膜厚：1000 nm) を製膜したシリコンウェハ基板。

[0059] (研磨速度の測定)

研磨速度の測定は、KLA-Tencor社の膜厚計UV-1280SEを使用した。研磨前の膜厚と1分間研磨後の膜厚の差をとることにより研磨速度を算出した。以下の方法により、研磨速度の平均値および面内均一性を評価指標とした。

- ・研磨速度 ($\text{\AA}/\text{min}$) : ウェハ面内49点の研磨速度の平均
- ・面内均一性 (%) : 標準偏差 / 平均値 $\times 100$

[例1]

酸化セリウム砥粒および、酸化セリウム砥粒100質量%に対して、水溶性有機高分子として0.7質量%のポリアクリル酸アンモニウムを、脱イオン水中で攪拌しながら混合し、超音波分散、フィルターリングを施して、砥粒濃度10質量%、水溶性有機高分子濃度0.07質量%の砥粒混合液を作

製した。次にこれを脱イオン水で20倍に希釈し砥粒濃度0.5質量%、水溶性有機高分子濃度0.0035質量%の砥粒混合液Aを作製した。そのpHは8.1であった。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるよう水溶性有機高分子としてポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0.1質量%、多糖類としてプルランを0.02質量%となるように添加し添加剤液B1を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B1を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム（分子量5000）濃度0.05質量%、硝酸アンモニウム濃度0.05質量%、プルラン濃度0.01質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7.73であった。なお、砥粒濃度とは酸化セリウム砥粒の濃度を意味し、分散剤濃度とは砥粒混合液Aに添加したポリアクリル酸アンモニウムの濃度を意味する。

[0060] 得られた半導体用研磨剤の研磨特性については、上記に示すような方法によって、研磨速度および面内均一性にて評価した。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0061] [例2]

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0.2質量%、プルランを0.02質量%となるように添加し添加剤液B2を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B2を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.05質量%、硝酸アンモニウム濃度0.1質量%、プルラン濃度0.01質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7.54であった。

得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0062] [例3]

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度

0. 1 質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0. 4 質量%、プルランを0. 0 2 質量%となるように添加し添加剤液B 3を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B 3を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0. 2 5 質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0. 0 5 質量%、硝酸アンモニウム濃度0. 2 質量%、プルラン濃度0. 0 1 質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7. 3 3であった。

[0063] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0064] [例4]

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0. 1 質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0. 1 質量%、プルランを0. 0 2 質量%となるように添加し添加剤液B 4を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B 4を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0. 2 5 質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0. 0 5 質量%、硝酸アンモニウム濃度0. 0 5 質量%、プルラン濃度0. 0 0 5 質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7. 3 3であった。

[0065] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0066] [例5]

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0. 1 質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0. 1 質量%、プルランを0. 0 4 質量%となるように添加し添加剤液B 5を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B 5を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0. 2 5 質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0. 0 5 質量%、硝酸アンモニウム濃度0. 0 5 質量%、プルラン濃度0. 0 2 質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7. 7 3で

あった。

[0067] 得られた半導体用研磨剤の評価を例 1 と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表 1 に、評価結果を表 2 に示した。

[0068] [例 6]

砥粒混合液 A は例 1 と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度 0.04 質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを 0.1 質量%、さらにプルランを 0.02 質量%となるように添加し添加剤液 B 6 を作製した。この砥粒混合液 A と添加剤液 B 6 を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度 0.25 質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度 0.02 質量%、硝酸アンモニウム濃度 0.05 質量%、プルラン濃度 0.01 質量%の半導体用研磨剤を作製した。その pH は 7.61 であった。

[0069] 得られた半導体用研磨剤の評価を例 1 と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表 1 に、評価結果を表 2 に示した。

[0070] [例 7]

砥粒混合液 A は例 1 と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、硝酸アンモニウムを 0.1 質量%、プルランを 0.02 質量%となるように添加し添加剤液 B 7 を作製した。この砥粒混合液 A と添加剤液 B 7 を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度 0.25 質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度 0.002 質量%、硝酸アンモニウム濃度 0.05 質量%、プルラン濃度 0.01 質量%の半導体用研磨剤を作製した。その pH は 7.02 であった。

[0071] 得られた半導体用研磨剤の評価を例 1 と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表 1 に、評価結果を表 2 に示した。

[0072] [例 8]

砥粒混合液 A は例 1 と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度 0.1 質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、プルランを 0.02 質量%となるように添加し添加剤液 B 8 を作製した。この砥粒混

合液Aと添加剤液B8を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.05質量%、プルラン濃度0.01質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは8.15であった。

[0073] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0074] [例9]

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.04質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸を0.004質量%、プルランを0.02質量%となるように添加し添加剤液B9を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B9を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.02質量%、硝酸濃度0.002質量%、プルラン濃度0.01質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7.63であった。

[0075] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0076] [例10] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ添加剤液B10を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B10を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.05質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは8.2であった。

[0077] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0078] [例11] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0.1質量%となるように添加し添加剤液B11を作製し

た。この砥粒混合液Aと添加剤液B 1 1を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0. 2 5質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0. 0 5質量%、硝酸アンモニウム濃度0. 0 5質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのp Hは7. 6 9であった。

[0079] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0080] [例1 2] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0. 1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸を0. 0 0 9質量%となるように添加し添加剤液B 1 2を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B 1 2を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0. 2 5質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0. 0 5質量%、硝酸濃度0. 0 0 4 5質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのp Hは7. 4 8であった。

[0081] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0082] [例1 3] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0. 1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0. 1質量%、グルコースを0. 0 4質量%となるように添加し添加剤液B 1 3を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B 1 3を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0. 2 5質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0. 0 5質量%、硝酸アンモニウム濃度0. 0 5質量%、グルコース濃度0. 0 2質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのp Hは7. 7であった。

[0083] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0084] [例1 4] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0.1質量%、トレハロースを0.05質量%となるように添加し添加剤液B14を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B14を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.05質量%、硝酸アンモニウム濃度0.05質量%、トレハロース濃度0.025質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7.7であった。

[0085] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0086] [例15] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0.1質量%、PEG (ポリエチレングリコール 分子量20000) を0.05質量%となるように添加し添加剤液B15を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B15を攪拌しながら混合することにより、砥粒濃度0.25質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度0.05質量%、硝酸アンモニウム濃度0.05質量%、ポリエチレングリコール (PEG) 濃度0.025質量%の半導体用研磨剤を作製した。そのpHは7.7であった。

[0087] 得られた半導体用研磨剤の評価を例1と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表1に、評価結果を表2に示した。

[0088] [例16] (比較例)

砥粒混合液Aは例1と同様の手法で作製した。次に脱イオン水中に、濃度0.1質量%となるようポリアクリル酸アンモニウムを溶解させ、さらに硝酸アンモニウムを0.1質量%、PVP (ポリビニルピロリドン、分子量9000) を0.02質量%となるように添加し添加剤液B16を作製した。この砥粒混合液Aと添加剤液B16を攪拌しながら混合することにより、砥

粒濃度 0.25 質量%、ポリアクリル酸アンモニウム濃度 0.05 質量%、硝酸アンモニウム濃度 0.05 質量%、ポリビニルピロリドン（PVP）濃度 0.01 質量%の半導体用研磨剤を作製した。その pH は 7.7 であった。

[0089] 得られた半導体用研磨剤の評価を例 1 と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表 1 に、評価結果を表 2 に示した。

[例 17] ~ [例 21]

表 3 に記載されている濃度とする以外は例 8 と同様にして、半導体用研磨剤を作製した。

得られた半導体用研磨剤の評価を例 1 と同様に行った。半導体用研磨剤の組成は表 3 に、評価結果を表 4 に示した。

[0090] [表 1]

	CeO ₂ 濃度	水 懸 濁 性 分 子 ポリアクリル 酸アンモニウム 濃度	硝酸 濃度	添加剤 1		多糖類		pH
				種類	濃度	種類	濃度	
	質量%	質量%	質量%		質量%		質量%	
例 1	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	ブドウ糖	0.01	7.73
例 2	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.1	ブドウ糖	0.01	7.54
例 3	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.2	ブドウ糖	0.01	7.33
例 4	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	ブドウ糖	0.005	7.33
例 5	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	ブドウ糖	0.02	7.73
例 6	0.25	0.02	-	硝酸アンモニウム	0.05	ブドウ糖	0.01	7.61
例 7	0.25	0.002	-	硝酸アンモニウム	0.05	ブドウ糖	0.01	7.02
例 8	0.25	0.05	-	-	-	ブドウ糖	0.01	8.15
例 9	0.25	0.02	0.002	-	-	ブドウ糖	0.01	7.63
例 10	0.25	0.05	-	-	-	-	-	8.2
例 11	0.25	0.05		硝酸アンモニウム	0.05	-	-	7.69
例 12	0.25	0.05	0.0045					7.48
例 13	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	グルコース	0.02	7.7
例 14	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	トレハロース	0.025	7.7
例 15	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	PEG	0.025	7.7
例 16	0.25	0.05	-	硝酸アンモニウム	0.05	PVP	0.01	7.7

[0091] [表2]

	研磨速度	面内均一性
	(A/min)	(%)
例 1	2178.7	6.6
例 2	2322.6	5.9
例 3	1974.1	5.0
例 4	2245.9	6.6
例 5	2060.1	3.4
例 6	2170.7	6.6
例 7	2415.7	4.2
例 8	1906.2	5.5
例 9	2493.0	6.0
例10	1583.1	15.6
例11	2125.9	17.2
例12	1879.5	18.4
例13	1943.7	19.6
例14	1652.7	19.3
例15	2012.7	18.0
例16	1565.6	19.8

[0092] [表3]

		水溶性有機 高分子		添加剤 1		多糖類		
	CeO ₂ 濃度	ポリマクリル酸 アンモニウム濃 度	硝酸 濃度	種類	濃度	種類	濃度	p H
	質量%	質量%	質量%		質量%		質量%	
例17	0.1	0.05	—	—	—	プルラン	0.01	7.55
例18	1	0.05	—	—	—	プルラン	0.01	7.95
例19	0.25	0.3	—	—	—	プルラン	0.01	7.78
例20	0.25	0.05	—	—	—	プルラン	0.05	7.81
例21	0.25	0.2	—	—	—	プルラン	0.01	7.75
例21	0.25	0.05	—	—	—	プルラン	0.05	7.32

[0093] [表4]

	研磨速度	面内均一性
	(A/min)	(%)
例17	1828.1	5.1
例18	3321.5	6.2
例19	1642.0	3.6
例20	1789.5	2.4
例21	2024.9	5.9
例21	1114.9	5.7

[0094] 表1の例1～7、17～21に記載されているとおり、添加剤として硝酸アンモニウムおよびプルランの両方を含む場合は、良好な研磨速度および均一性が保たれており、良好な結果となっている。なお、研磨速度は1800 ($\text{\AA}/\text{min}$) 以上であることが好ましく、さらに1900 ($\text{\AA}/\text{min}$) 以上であることがさらに好ましい。また、均一性については、10%以下、特に7%以下であることが好ましい。

[0095] また、表1の例8および9に記載されているとおり、硝酸アンモニウムを含有しなくとも、プルランのみでも良好な結果が得られていることが分かる。

[0096] 表1の例10～12、15、16は、プルランを含まない比較例であり、どの例についても均一性に難があり、好ましくない。また、グルコースやトレハロースを含む例13、14は、それぞれ単糖および二糖であり、多糖に比べ潤滑性改善効果が低いという理由でプルランよりも劣ると推測される。その理由はプルラン等の多糖類を添加することで、研磨の際にシリコン酸化膜—研磨パッド—研磨砥粒間の潤滑性が改善されたためであると推測している。また、本研磨剤は、砥粒の凝集がなく分散安定性にも優れ、研磨欠陥に対しても有利である。

産業上の利用可能性

[0097] 本発明の研磨剤は、半導体デバイス製造工程における化学的機械的研磨用の半導体用研磨剤及び研磨方法に関し、特に、シャロートレンチ分離や層間絶縁膜の平坦化に好適に適用される。

なお、2009年3月13日に出願された日本特許出願2009-061917号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

[0098] 1 : シリコン基板
2 : シリコン酸化膜
3 : シリコン窒化膜

- 10 : トレンチ溝部
- 20 : 窪み
- 31 : 半導体基板
- 32 : 研磨ヘッド
- 33 : 研磨定盤
- 34 : 研磨パッド
- 35 : 研磨剤供給配管
- 36 : 半導体用研磨剤

請求の範囲

- [請求項1] 酸化セリウム砥粒と水と多糖類とを含み、更に水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上を含む半導体用研磨剤。
- [請求項2] 前記水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤はカルボン酸基又はその塩を有するポリマーである請求項1に記載の半導体用研磨剤。
- [請求項3] 硝酸アンモニウムをさらに含む、請求項1または2に記載の半導体用研磨剤。
- [請求項4] 前記酸化セリウムの含有量が0.1～5.0質量%、前記多糖類の含有量が0.005～2.0質量%、前記水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤の合計含有量が0.001～0.5質量%、前記水の含有量が50～99.9質量%である請求項1～3のいずれかに記載の半導体用研磨剤。
- [請求項5] 前記多糖類がプルランであり、その分子量が5万～30万である請求項1～4のいずれかに記載の半導体用研磨剤。
- [請求項6] 前記水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤としてポリアクリル酸アンモニウムを用い、かつ前記多糖類がプルランである場合、プルランとポリアクリル酸アンモニウムとの割合量は、質量%で、1:0.0005～1:100である請求項1～4のいずれかに記載の半導体用研磨剤。
- [請求項7] 前記多糖類がプルランである場合、プルランと硝酸アンモニウムとの割合は、質量%で、1:0.0005～1:100である請求項3に記載の半導体用研磨剤。
- [請求項8] アルカリ金属およびアルカリ土類金属の合計含有量が100ppm以下である請求項1～7のいずれかに記載の半導体用研磨剤。
- [請求項9] 前記研磨剤のpHが4～10である請求項1～8のいずれかに記載の半導体用研磨剤。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の、少なくとも表面にシリコン酸化

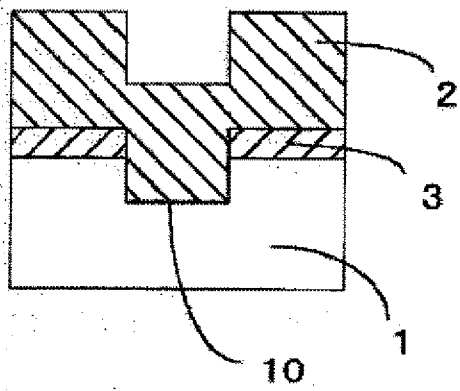
膜を含む半導体デバイス用基板のシリコン酸化膜研磨用研磨剤。

[請求項11] 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の半導体用研磨剤の製造方法であって、前記酸化セリウム砥粒と水を含む A 液と、多糖類、水溶性有機高分子及び陰イオン性界面活性剤からなる群から選ばれる 1 種以上、および水を含む B 液とを混合することを特徴とする半導体用研磨剤の製造方法。

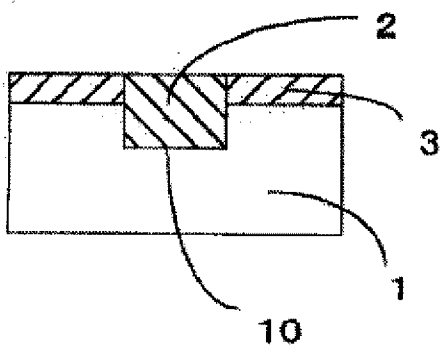
[請求項12] 半導体用研磨剤を供給しながら、被研磨面と研磨パッドとを接触させかつ相対運動させて行う研磨方法において、前記研磨剤として請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の半導体用研磨剤を用い、前記被研磨面として半導体基板を研磨することを特徴とする研磨方法。

[請求項13] 前記半導体基板が、少なくとも表面にシリコン酸化膜を含む半導体デバイス用基板であって、被研磨面が前記シリコン酸化膜である請求項 1 2 に記載の研磨方法。

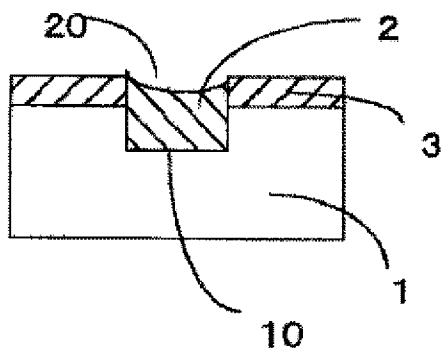
[図1]



(a)

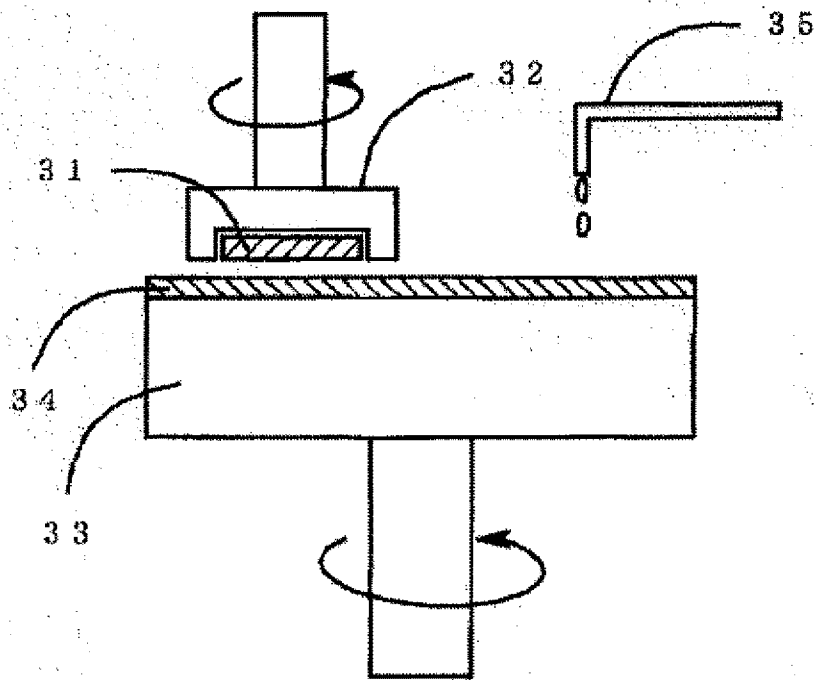


(b)



(c)

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01) i, B24B37/00(2006.01) i, C09K3/14(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2006/035771 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraphs [0035], [0041] to [0042], [0044], [0049], [0058] to [0059], [0064], [0071] & US 2007/0218811 A1 & KR 10-2007-0044065 A & CN 101023512 A & TW 286568 B	1-10, 12-13 11
X Y	WO 2008/132983 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0038], [0044] to [0046], [0051] to [0053], [0058] & US 2010/0035433 A & EP 2139029 A & CN 101663738 A	1, 2, 4-6, 9-10, 12-13 11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May, 2010 (24.05.10)

Date of mailing of the international search report

08 June, 2010 (08.06.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053919

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-294798 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), paragraphs [0031], [0033], [0036] to [0037], [0046], [0050]	1, 4-5, 9-10, 12-13
Y	& US 2007/0004210 A1 & EP 1724819 A1 & WO 2005/086213 A1 & KR 10-2007-0001994 A & CN 1930664 A	11
Y	JP 2002-528903 A (Arch Specialty Chemicals Inc.), 03 September 2002 (03.09.2002), claim 1 & US 6447563 B1 & EP 1124912 A & WO 2000/024842 A1 & TW 237655 B & KR 10-0473442 B1	11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, B24B37/00(2006.01)i, C09K3/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304, B24B37/00, C09K3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2006/035771 A1（日立化成工業株式会社）2006.04.06, 段落【0035】、【0041】－【0042】、【0044】、【0049】、【0058】－【0059】、【0064】、【0071】 & US 2007/0218811 A1 & KR 10-2007-0044065 A & CN 101023512 A & TW 286568 B	1-10, 12-13 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

3 P

9 8 2 3

▲高▼辻 将人

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/132983 A1 (旭硝子株式会社) 2008. 11. 06,	1, 2, 4-6,
Y	段落【0038】、【0044】－【0046】、 【0051】－【0053】、【0058】 & US 2010/0035433 A & EP 2139029 A & CN 101663738 A	9-10, 12-13 11
X	JP 2005-294798 A (旭硝子株式会社) 2005. 10. 20,	1, 4-5, 9-10,
Y	段落【0031】、【0033】、【0036】－【0037】、 【0046】、【0050】 & US 2007/0004210 A1 & EP 1724819 A1 & WO 2005/086213 A1 & KR 10-2007-0001994 A & CN 1930664 A	12-13 11
Y	JP 2002-528903 A (アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド) 2002. 09. 03, 請求項 1 & US 6447563 B1 & EP 1124912 A & WO 2000/024842 A1 & TW 237655 B & KR 10-0473442 B1	11